

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270039

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B29C 47/04
B29C 65/44
B32B 27/34
// B29K 79:00
B29L 9:00

(21)Application number : 2000-088276

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO
KATO KATSUZO
HOSOMA TOSHINORI

(54) FLEXIBLE METAL FOIL LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flexible metal foil laminate and a method for manufacturing the same having good product appearance and dimensional stability by laminating a polyimide and a metal foil.

SOLUTION: Two sets or more of the flexible metal foil laminates are each obtained by the method for manufacturing the flexible metal foil laminate comprising the steps of supplying two sets or more of each of a heat press bondable multilayer polyimide film and the metal foil to a double belt press, heat press bonding, cooling them under a pressurized state, simultaneously laminating them to obtain the metal foil laminate in which the foil is laminated on at least one surface of the high heat resistant aromatic polyimide layer via a heat press bondable polyimide layer. In this case, the laminate does not have an appearance fault due to occurrences of a uniformity deterioration in a width direction and a wrinkle and has the dimensional stability of $\pm 0.10\%$ or less.

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
B 2 9 C 47/04		B 2 9 C 47/04	4 F 2 0 7
65/44		65/44	4 F 2 1 1
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L （全 8 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000－88276(P2000－88276)	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22)出願日	平成12年 3 月28日(2000. 3. 28)	(72)発明者	山本 智彦 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	加藤 勝三 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72)発明者	細馬 敏徳 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 フレキシブル金属箔積層体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリイミドと金属箔とを積層した、製品外観および寸法安定性が良好であるフレキシブル金属箔積層体およびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 ダブルベルトプレスに熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との2組以上を供給して、加圧下に熱圧着－冷却して同時に張り合わせて、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介して積層されており、幅方向の均一性悪化および皺の発生などによる外観不良がなく寸法安定性が±0. 1 0 %以下である2組以上のフレキシブル金属箔積層体およびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介し、ダブルベルトプレスによって積層されてなる、幅方向の均一性悪化および皺の発生などによる外観不良がなく寸法安定性が $\pm 0.10\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体。

【請求項 2】 高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層が積層一体化された熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とからフレキシブル金属箔積層体を製造する際に、ダブルベルトプレスに熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との組み合わせを 2 組以上供給して、加圧下に熱圧着—冷却して同時に張り合わせて、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介して積層されており、幅方向の均一性悪化および皺の発生などによる外観不良がなく寸法安定性が $\pm 0.10\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体の製造方法。

【請求項 3】 高耐熱性の芳香族ポリイミド層の両面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介して積層されてなる請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である請求項 2 あるいは 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 金属箔が、厚み $3\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ の金属箔である請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 ポリイミド層の全体厚みが $7 \sim 50\mu\text{m}$ である請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 熱圧着性多層ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を共押出—流延製膜成形法で積層一体化して得られるものである請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 この発明は、ダブルベルトプレス法によるフレキシブル金属箔積層体およびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とが積層されてなるオールポリイミドで製品外観および寸法安定性が良好であるフレキシブル金属箔積層体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板 (FPC) やテープ・オートメィッド・ボンディング (TAB) などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用

いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】 芳香族ポリイミドフィルムは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材が開発されている。

【0004】 また、真空プレス機などを用いてポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合したポリイミドラミネートが知られている (米国特許第 4 5 4 3 2 9 5 号)。しかし、このポリイミドラミネートでは、長尺状のものが得られずしかも低熱線膨張のビフェニルテトラカルボン酸系ポリイミドフィルムについては接着強度が小さく使用できないという問題がある。

【0005】 また、ロールラミネート法によって耐熱性ポリイミド層と熱圧着性ポリイミド層との熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを加熱圧着したフレキシブル金属箔積層体が提案されているが、製品外観が良好なものを得ることは困難であった。このため、ロールの材質として特定の硬度を有する金属を使用するか、熱圧着性のポリイミドとして特定の芳香族ジアミンによって得られたものを使用する試みがなされている。しかし、これらの方法によって得られるフレキシブル金属箔積層体も製品外観が十分ではなく、しかもフレキシブル金属箔積層体として厚みの小さいものが求められる場合に、幅方向の均一性および寸法変化率が十分なものを得ることが難しく、電子回路形成時に製品収率が悪化する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、ポリイミドと金属箔とを積層した、製品外観および寸法安定性が良好であるフレキシブル金属箔積層体およびその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介し、ダブルベルトプレスによって積層されてなる、幅方向の均一性悪化および皺の発生などによる外観不良がなく寸法安定性が $\pm 0.10\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体に関する。また、この発明は、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性のポリイミド層が積層一体化された熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とからフレキシブル金属箔積層体を製造する際に、ダブルベルトプレスに熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との 2 組以上を供給して、加圧下に熱圧着—冷却して同時に張り合わせて、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の

少なくとも片面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介して積層されており、幅方向の均一性悪化および皺の発生などによる外観不良がなく寸法安定性が $\pm 0.10\%$ 以下であるフレキシブル金属箔積層体の製造方法に関する。なお、前記の記載において、 $\pm 0.10\%$ とは、絶対値が 0.10% であることを意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) 高耐熱性の芳香族ポリイミド層の両面に金属箔が熱圧着性のポリイミド層を介して積層されてなる前記フレキシブル金属箔積層体の製造方法。
- 2) 金属箔が、電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔あるいはステンレス箔である前記フレキシブル金属箔積層体の製造方法。
- 3) 金属箔が、厚み $3\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の金属箔である前記フレキシブル金属箔積層体の製造方法。
- 4) ポリイミド層の全体厚みが $7\sim 50\mu\text{m}$ である前記フレキシブル金属箔積層体の製造方法。
- 5) 熱圧着性多層ポリイミドフィルムが、高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面、好ましくは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を共押出—流延製膜成形法で積層一体化して得られるものである前記フレキシブル金属箔積層体の製造方法。

【0009】この発明のフレキシブル金属箔積層体の構成としては、例えば次の各種の組み合わせが挙げられる。次の記載でTPI-Fは熱圧着性多層ポリイミドフィルムを、TPIは熱圧着性の芳香族ポリイミド層を、PIは高耐熱性の芳香族ポリイミド層を各々示し、

[]中の記載は熱圧着性多層ポリイミドフィルムの構成を示す。2組以上のフレキシブル金属箔積層体を構成する1組単位の構成：

- ①金属箔/TPI-F [TPI/PI]
- ②金属箔/TPI-F [TPI/PI/TPI]
- ③金属箔/TPI-F [TPI/PI/TPI]/金属箔

この①～③から2組以上を組み合わせる場合に、同じ構成の組み合わせでもよく異なった構成の組み合わせであってもよい。

【0010】この発明のフレキシブル金属箔積層体は、好適には、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との2組以上を同時にダブルベルトプレスで加圧下に熱圧着—冷却して張り合わせて積層することによって製造することができる。

【0011】この発明における熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、例えば高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液乾燥膜の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液を積層した後、あるいはより好ましくは、共押出—流延製膜法によって高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液の片面あるいは両面に熱圧着

性の芳香族ポリイミドまたはその前駆体溶液を積層した後、乾燥、イミド化して熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

【0012】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの高耐熱性の芳香族ポリイミドは、好適には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単にs-BPDAと略記することもある。）とパラフェニレンジアミン（以下単にPPDと略記することもある。）と場合によりさらに4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下単にDADEと略記することもある。）および／またはピロメリット酸二無水物（以下単にPMDAと略記することもある。）とから製造される。この場合PPD/DADE（モル比）は100/0～85/15であることが好ましい。また、s-BPDA/PMDAは100:0～50/50であることが好ましい。また、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合DADE/PPD（モル比）は90/10～10/90であることが好ましい。さらに、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）およびピロメリット酸二無水物（PMDA）とパラフェニレンジアミン（PPD）および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）とから製造される。この場合、酸二無水物中BTDAが20～90モル%、PMDAが10～80モル%、ジアミン中PPDが30～90モル%、DADEが10～70モル%であることが好ましい。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で、他の種類の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。また、前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミンの芳香環にフッ素基、水酸基、メチル基あるいはメトキシ基などの置換基を導入してもよい。

【0013】上記の高耐熱性の芳香族ポリイミドとしては、単層のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が 350°C 未満の温度では確認不可能であるものが好ましく、特に熱線膨張係数（ $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）（MD、TDおよびこれらの平均のいずれもで、通常はこれらに差が少ないためMDの値で表示する。）が $5\times 10^{-6}\sim 25\times 10^{-6}\text{cm/cm/^{\circ}C}$ であるものが好ましい。この高耐熱性の芳香族ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、ブレンドあるいは予め2種類以上のポリアミク酸溶液を合成しておき各ポリアミク酸溶液を混合してポリアミク酸の再結合によって共重合体を得る、いずれの方法によっても達成される。

【0014】この発明における熱圧着性ポリイミドとしては、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で熱圧着できる熱可

塑性ポリイミドであれば何でも良い。好適には 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン) (以下、TPER と略記することもある。) と 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、a-BPDA と略記することもある。) とから製造される。また、前記の熱圧着性ポリイミドとしては、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン (DANPG) と 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) とから製造される。あるいは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) およびヒロメリット酸二無水物と 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン) とから製造される。また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから、あるいは 3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび 1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから製造される。

【0015】この熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物などで置き換えられてもよい。また、熱圧着性ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のジアミン、例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのジアミノジシロキサンによって置き換えられてもよい。前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドのアミン末端を封止するためにジカルボン酸類、例えば、フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロフタル酸およびその置換体、コハク酸およびその置換体やそれらの誘導体など、特に、フタル酸を使用してもよい。

【0016】前記の熱圧着性のポリイミドは、前記各成分と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約 100℃以

下、特に 20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用できる。前記の熱圧着性のポリイミドは、前記各成分と、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約 100℃以下、特に 20～60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用できる。この発明における熱圧着性のポリイミドを得るためには、前記の有機溶媒中、酸の全モル数 (テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸の総モルとして) の使用量がジアミン (モル数として) に対する比として、好ましくは 0.92～1.1、特に 0.98～1.1、そのなかでも特に 0.99～1.1 であり、ジカルボン酸の使用量がテトラカルボン酸二無水物のモル量に対する比として、好ましくは 0.00～0.1、特に 0.02～0.06 であるような割合が好ましい。

【0017】また、ポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分 (ポリマー) 濃度に対して 0.01～1% の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物系触媒を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどをポリアミック酸 (固形分) に対して 0.01～20 重量%、特に 0.5～10 重量% の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用する。また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性の芳香族ポリイミド原料ドープに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミック酸 (固形分) に対してアルミニウム金属として 1ppm 以上、特に 1～1000ppm の割合で添加することができる。

【0018】前記のポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、高耐熱性の芳香族ポリイミドおよび熱圧着性の芳香族ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0019】前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造においては、好適には共押出し-流延製膜法、例えば上記の高耐熱性の芳香族ポリイミドのポリアミック酸溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体の溶液を共押出して、これをステンレス鏡面、

ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする方法が採用できる。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および／または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

【0020】前記高耐熱性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液と熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液との共押出しは、例えば特開平3-180343号公報（特公平7-102661号公報）に記載の共押出法によって二層あるいは三層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドを与える押出し物層の片面あるいは両面に、熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥後、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度（T_g）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には300～500℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）乾燥およびイミド化して、高耐熱性（基体層）の芳香族ポリイミドの片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドを有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0021】この発明における熱圧着性の芳香族ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、ガラス転移温度が180～275℃、特に200～275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して熱圧着性ポリイミドのゲル化を実質的に起こさせないことによって得られる、ガラス転移温度以上で300℃以下の範囲内の温度で液状化せず、かつ弾性率が、通常275℃での弾性率が室温付近の温度（50℃）での弾性率の0.0002～0.2倍程度を保持しているものが好ましい。

【0022】この発明において、高耐熱性の（基体層）ポリイミド層の厚さは5～70μm、特に5～40μmであることが好ましい。5μm未満では作成した熱圧着性多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。また70μmより厚くなっても特に効果はなく、高密度化の点で不利である。また、この発明において、熱圧着性の芳香族ポリイミド層の厚みは各々2～10μm、特に2～8μm程度が好ましい。2μm未満では接着性能が低下し、10μmを超えても使用可能であるがとくに効果はなく、むしろフレキシブル金属箔積層体の耐熱性が低下する。また、熱圧着性の多層ポリイミドフィルムは厚みが7～75μm、特に7～50μmであることが好ましい。7μm未満では作成したフィルムの取り扱いが難しく、75μmより厚くても特に効

果はなく、高密度化に不利である。

【0023】前記の共押出しー流延製膜法によれば、高耐熱性ポリイミド層とその片面あるいは両面の熱圧着性ポリイミドとを比較的低温度でキュアして熱圧着性ポリイミドの劣化を来すことなく、自己支持性フィルムのイミド化、乾燥を完了させた熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得ることができ、好適である。

【0024】この発明において使用される金属箔としては、銅、アルミニウム、鉄、金などの金属箔あるいはこれら金属の合金箔など各種金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔などがあげられる。金属箔として、表面粗度の余り大きくなくかつ余り小さくない、好適にはR_zが7μm以下、特にR_zが5μm以下、特に0.5～5μmであるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はVLP、LP（またはHTE）として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、70μm以下、特に3～35μmであることが好ましい。また、R_aが小さい場合には、金属箔表面を表面処理したものを使用してもよい。

【0025】この発明においては、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との2組以上をダブルベルトプレスに供給し、加圧下に熱圧着ー冷却して張り合わせて、同時に積層することが必要であり、これによって薄いフレキシブル金属箔積層体であっても、150℃で30分加熱処理後のフィルムについて測定した寸法変化率（エッチング処理前の積層体に対する、金属箔をエッチング除去し150℃で30分加熱処理してフィルムの寸法変化を示す。）が±0.10％以下、特に±0.001～±0.10％、その中でも特に±0.001～±0.08％の寸法安定性を有し、幅方向の平面性の程度および皺の発生を目視観察して判定した製品外観の良好なフレキシブルフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。

【0026】前記の製造方法において、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との2組以上を同時に加圧下に熱圧着して張り合わせても、ロールラミネート法であれば寸法安定性を有しかつ製品外観の良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることができない。また、ダブルベルトプレスであっても、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔との1組のみを同時にダブルベルトプレスで加圧下に熱圧着ー冷却して張り合わせるのであれば、高い寸法安定性を有しかつ製品外観の良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることが容易ではなくなる。

【0027】前記のダブルベルトプレスにおいて、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを、好適にはダブルベルトプレスに導く入口ドラムに沿わせて100℃より高く250℃以下の温度で2～120秒間程度予熱して、加圧下で熱圧着ー冷却して張り合わせることが好ましい。前記のダブルベルトプレスは、加圧下に高温加熱ー冷却を行うことができるものであって、熱媒を

用いた液圧式のものが好ましい。

【0028】この発明におけるフレキシブル金属箔積層体は、好適にはダブルベルトプレス加熱圧着ゾーンの温度が熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より 20°C 以上高く 400°C 以下の温度、特にガラス転移温度より 30°C 以上高く 400°C 以下の温度で加圧下に熱圧着し、引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適には熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より 20°C 以上低い温度、特に 30°C 以上低い温度まで冷却して、積層することによって製造することができる。前記の方法において、製品が片面金属箔のフレキシブル金属箔積層体である場合には、剥離容易な高耐熱性フィルム、例えば前記のR₂が $2\mu\text{m}$ 未満の高耐熱性フィルムまたは金属箔、好適にはポリイミドフィルム（宇部興産社製、ユーピレックスS）やフッ素樹脂フィルムなどの高耐熱性樹脂フィルムや圧延銅箔などであって表面粗さが小さく表面平滑性の良好な金属箔を保護材として、熱圧着性ポリイミド層と他の金属面との間に介在させてもよい。この保護材は積層後、積層体から除いて巻き取ってもよく、保護材を積層したままで巻き取って使用時に取り除いてもよい。

【0029】この発明においては、ダブルベルトプレスを用いて加圧下に熱圧着し冷却して積層することによって、好適には引き取り速度 $1\text{m}/\text{分}$ 以上とすることができ、得られるフレキシブル金属箔積層体は、長尺で幅が約 400mm 以上、特に約 500mm 以上の幅広であっても、接着強度が大きく（ 90° ピール強度： $0.7\text{kg}/\text{cm}$ 以上、特に $1\text{kg}/\text{cm}$ 以上）、金属箔表面に皺が実質的に認められない程外観が良好なフレキシブル金属箔積層体を得ることができる。また、この発明においては、フレキシブル金属箔積層体は、寸法変化率が、各幅方向のL、CおよびR（フィルムの巻き出し方向の左端、中心、右端）の平均で、 $150^{\circ}\text{C} \cdot 30\text{分間}$ 加熱後で $\pm 0.10\%$ 以下となり、寸法安定性が高い。

【0030】この発明において、フレキシブル金属箔積層体は、熱圧着性多層ポリイミドフィルムおよび金属箔がロール巻きの状態でダブルベルトプレスにそれぞれ供給され、金属箔積層フィルムをロール巻きの状態で得ることができる。

【0031】この発明によって得られるフレキシブル金属箔積層体は、ロール巻き、エッチング、および場合によりカール戻し等の各処理を行った後、所定の大きさに切断して、電子部品用基板として使用できる。例えば、FPC、TAB、多層FPC、フレックスリジッド基板の基板として好適に使用することができる。特に、金属箔の厚みが $3 \sim 35\mu\text{m}$ で熱圧着性多層ポリイミドフィルム層の厚みが $7 \sim 50\mu\text{m}$ である片面銅箔積層体（全体厚みが $15 \sim 85\mu\text{m}$ ）あるいは両面銅箔積層体（全体厚みが $25 \sim 120\mu\text{m}$ ）から、エポキシ系接着剤あ

るいは熱可塑性ポリイミドや熱可塑性ポリアミドイミドあるいはポリイミドシロキサンーエポキシ系などの耐熱性ポリイミド系接着剤から選ばれる耐熱性接着剤（厚み $5 \sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15\mu\text{m}$ 、特に $7 \sim 12\mu\text{m}$ ）で複数のフレキシブル銅箔積層体を接着することによってフレキシブル銅箔積層体が $2 \sim 10$ 層で、高耐熱性・低吸水・低誘電率・高電気特性を満足する多層基板を好適に得ることができる。この発明のフレキシブル金属箔積層体には、前記の長尺状のものだけでなく前記のように長尺状のものを所定の大きさに切断したものも含まれる。

【0032】

【実施例】以下、この発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の各例において、部は重量部を意味する。以下の各例において、物性評価およびフレキシブル金属箔積層体の接着強度は以下の方法に従って測定した。

【0033】①製品外観：積層後の製品外観について、平面性の程度や皺の有無を目視判定して評価。

○は平面性が均一で皺がなく良好、△は平面性がやや不均一か皺が少しあり普通、×は平面性が不均一か皺が発生

②寸法安定性：加熱前の積層体の寸法に対する $150^{\circ}\text{C} \times 30\text{分間}$ の加熱処理後の積層体の寸法変化をJIS C-6471の「フレキシブルプリント配線板用銅張積層板試験方法」により測定し、%で表示の寸法変化率を求めた

○は寸法変化率が $\pm 0.10\%$ 以下で寸法安定性良好、△は寸法変化率が $\pm 0.10\%$ より大きく $\pm 0.12\%$ 未満で寸法安定性普通、×は寸法変化率が $\pm 0.12\%$ 以上で寸法安定性不良

③熱線膨張係数： $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定（TD、MDの平均値）、 $\text{cm}/\text{cm}/^{\circ}\text{C}$

④ガラス転移温度（T_g）：粘弾性より測定。

⑤接着強度： 90° 剥離強度を測定し、平均値で示した。

【0034】高耐熱性の芳香族ポリイミド製造用ドープの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチルー2-ピロリドンを加え、さらに、パラフェニレンジアミン（PPD）と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）とを $1000:998$ のモル比でモノマー濃度が 18% （重量%、以下同じ）になるように加えた。添加終了後 50°C を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、 25°C における溶液粘度は約 1500 ポイズであった。この溶液をドープとして使用した。

【0035】熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドープの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチルー

2-ヒロリドンを加え、さらに、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)とを1000:1000のモル比でモノマー濃度が22%になるように、またトリフェニルホスフェートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃を保ったまま1時間反応を続けた。このポリアミック酸溶液は、25℃における溶液粘度が約2000ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

【0036】参考例1～3

上記の高耐熱性の芳香族ポリイミド用ドーブと熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブとを三層押出し成形用ダイス(マルチマニホールド型ダイス)を設けた製膜装置を使用し、前記ポリアミック酸溶液を三層押出ダイスの厚みを変えて金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で200℃から320℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行い3種類の長尺状の三層押出しポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取った。得られた三層押出しポリイミドフィルムは、次のような物性を示した。

【0037】熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1

厚み構成: 4 μ m / 17 μ m / 4 μ m (合計25 μ m)
熱圧着性の芳香族ポリイミドのTg: 250℃(以下同じ)

熱圧着性の芳香族ポリイミドの275℃での弾性率は50℃での弾性率の約0.002倍(以下同じ)

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-2

厚み構成: 3 μ m / 9 μ m / 3 μ m (合計15 μ m)

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-2

厚み構成: 2 μ m / 6 μ m / 2 μ m (合計10 μ m)

【0038】比較例1

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1と、2つのロール巻きした電解銅箔(三井金属鉱業社製、3EC-VLP、Rzが3.8 μ m、厚さ18 μ m)との1組を、金属製の圧着ロールと弾性ロールとからなるラミネートロールを使用し、連続的に金属側: 380℃、弾性側: 200℃で加熱下に圧着して、フレキシブル銅箔積層体(幅: 約320mm)を巻き取りロールに巻き取った。なお、操作はすべて空気中で行い、冷却は自然冷却で行った。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

製品外観: ×

接着強度ピール強度: 平均: 1.2 kgf/cm

製品外観: ×

寸法安定性: ×

寸法変化率: -0.14%

【0039】比較例2

熱圧着性多層ポリイミドフィルム銅箔との2組を熱圧着した他は比較例1と同様にして、フレキシブル銅箔積層

体を巻き取りロールに巻き取った。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

製品外観: △

寸法安定性: ×

寸法変化率: -0.12%

【0040】比較例3

ダブルベルトプレスに、熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1およびその両側から厚み18 μ mの電解銅箔の1組を連続的に供給し、加熱ゾーンの温度(最高加熱温度)380℃(設定)、冷却ゾーンの温度(最低冷却温度)117℃で、連続的に加圧下に熱圧着-冷却して積層して、フレキシブル銅箔積層体(幅: 約530mm、以下同じ)のロール巻状物を得た。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果を次に示す。

製品外観: △

寸法安定性: ×

寸法変化率: -0.12%

【0041】実施例1

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1および銅箔の2組を積層した他は比較例3と同様にして、2組のロール巻状両面銅箔のフレキシブル銅箔積層体を巻き取りロールに巻き取った。このフレキシブル銅箔積層体は構成がCu/TPI-F/Cu及びCu/TPI-F/Cuで、厚みが18 μ m / 25 μ m / 18 μ mであった。得られたフレキシブル銅箔積層体の2組についての評価結果を次に示す。

製品外観: ○

寸法安定性: ○

寸法変化率: -0.08%

接着強度: 1.3 kgf/cm

【0042】実施例2

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-1および銅箔の2組を積層した他は実施例1と同様にして、3組のロール巻状両面銅箔のフレキシブル銅箔積層体を巻き取りロールに巻き取った。このフレキシブル銅箔積層体は構成がCu/TPI-F/Cu、Cu/TPI-F/Cu及びCu/PI/Cuで、厚みが18 μ m / 25 μ m / 18 μ mであった。得られたフレキシブル銅箔積層体の3組についての評価結果を次に示す。

製品外観: ○

寸法安定性: ○

寸法変化率: -0.07%

接着強度: 1.4 kgf/cm

【0043】実施例3～4

熱圧着性多層ポリイミドフィルム-2および厚み12 μ mの電解銅箔(三井金属鉱業社製)を使用するか、熱圧着性多層ポリイミドフィルム-3および厚み9 μ mの電解銅箔(三井金属鉱業社製)を使用した他は実施例2と同様にして、連続的に加圧下に熱圧着-冷却して積層して、3組のフレキシブル銅箔積層体を巻き取りロールに

巻き取った。得られたフレキシブル銅箔積層体についての評価結果は実施例 2 と同等で良好な結果を示した。

【0 0 4 4】

【発明の効果】この発明の製造方法によれば、以上のよ
うな構成を有しているため、次のような効果を奏する。

【0 0 4 5】この発明の製造方法によれば、製品外観お

よび寸法変化率が $\pm 0.10\%$ 以下で寸法安定性が
良好なフレキシブル金属箔積層体を、ラミネート装置を
大きくすることなく、生産性の向上と品質特性の向上と
を両立させて製造することができる。特に、この発明に
よれば、製品が薄い場合にも、製品外観が良好で寸法安
定性を改良することが可能になった

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F 1	ターム（参考）
B 2 9 L	9:00	B 2 9 L	9:00
F ターム(参考)	4F100 AB01C AB04C AB10C AB17C AB33C AK49A AK49B BA03 BA07 BA10A BA10C EH20 GB41 JJ03A JL04 YY00 4F207 AA29 AG01 AG03 KA01 KB26 KK74 KL65 4F211 AA29 AC03 AD03 AD08 AG01 AG03 TA01 TC05 TN31 TQ01		